

Abstract attached

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-158672

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>

C 09 D 175/04

識別記号

PHX A  
PHP B

庁内整理番号

7602-4J  
7602-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 塗料組成物

⑰ 特 願 昭63-314748

⑱ 出 願 昭63(1988)12月12日

⑲ 発 明 者 村 知 達 也 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑳ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

塗料組成物

##### 2. 特許請求の範囲

1. ポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートよりなり、ポリオール：トリエタノールアミンのモル比が1：0.05～2.0で、ヒドロキシル基(—OH)：イソシアネート基(—NCO)のモル比が1：1.5～7であるポリウレタンと、同ポリウレタン100重量部に対しフッ素樹脂2～100重量部と、シリコンオイル5～200重量部と、低分子量ジオールをヒドロキシル基(—OH)：イソシアネート基(—NCO)のモル比が0.7～1.3：1となる量とからなる塗料組成物。

2. ポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートよりなり、ポリオール：トリエタノールアミンのモル比が1：0.05～2.0で、ヒドロキシル基(—OH)：イソシアネート基(—NCO)のモル比が1：1.5～7であるポリ

ウレタンと、同ポリウレタン100重量部に対しフッ素樹脂2～100重量部と、シリコンオイル5～200重量部と、ポリエーテルシリコンをヒドロキシル基(—OH)：イソシアネート基(—NCO)のモル比が0.7～1.3：1となる量とからなる塗料組成物。

##### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はゴム製品、合成樹脂製品等の塗装に適した塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブチレン-イソブレン共重合ゴム(IIR)、クロロプレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、イソブレンゴム(IR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPM)等の合成ゴムや木綿、レーヨン、ABS、PS等の表面塗装には、ナイロ

ン系、エポキシ系、アクリル系、アクリル-エチレン共重合系の樹脂系塗料又はBR、CR、SBR等のゴム系塗料が使用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の樹脂系塗料やゴム系塗料は、ゴム、合成樹脂、繊維等の被塗物との密着性が悪く、また得られた塗膜の耐摩耗性が劣るという問題点があった。

本発明の目的は、得られる塗膜表面の耐摩耗性が優れ、塗膜と被塗物との密着性が良い塗料組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明の塗料組成物はポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートよりなり、ポリオール：トリエタノールアミンのモル比が1：0.05～2.0で、ヒドロキシル基（-OH）：イソシアネート基（-NCO）のモル比が1：1.5～7であるポリウレタンと、同ポリウレタン100重量部に対しフッ素樹脂2～100重量部と、シリコンオイル5

～200重量部と、低分子量ジオールをヒドロキシル基（-OH）：イソシアネート基（-NCO）のモル比が0.7～1.3：1となる量とからなるという手段を採用している。

また、上記低分子量ジオールに代えてポリエーテルシリコンをヒドロキシル基（-OH）：イソシアネート基（-NCO）のモル比が0.7～1.3：1となる量配合するという手段を採用することも好適である。

〔手段の詳細な説明〕

まず、本発明で使用するポリウレタンについて説明する。

ポリオールとしては、ポリオキシプロピレングリコール（PPG）、グリセリンのプロピレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加体、ペンタエリスリトールのプロピレンオキシド付加体、トリエチレングリコール（TEG）、ショ糖にプロピレンオキシドを付加した化合物等があげられる。上記ポリオキシプロピレングリコールは数平均分子量が80

0～6000の範囲のものが好ましい。

アミンはトリエタノールアミンであって、モノエタノールアミンやジエタノールアミンでは架橋反応が起こり、ポリウレタンがゲル化するため不適当である。

ポリイソシアネートは、イソシアネート基を複数個有する化合物で、例えば2，4-トリレンジイソシアネート（TDI）、65/35（2，4-トリレンジイソシアネートと2，6-トリレンジイソシアネートとの割合、以下同様）トリレンジイソシアネート、80/20トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ジアニジンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、水添4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添2，4-トリレンジイソシアネート、水添65/35トリレンジイソシアネート、水添80/20

トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4，4'，4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（p-イソシアネートフェニル）チオホスフェート等が使用される。

前記ポリオール：トリエタノールアミンのモル比は1：0.05～2.0である。この割合が0.05未満又は2.0を超えると得られる塗膜の被塗物に対する密着性が大きく低下する。

また、ポリオール及びトリエタノールアミン中のヒドロキシル基（-OH）：ポリイソシアネート中のイソシアネート基（-NCO）のモル比は、1：1.5～7でイソシアネート基をヒドロキシル基に対して過剰に配合する。この割合が1.5未満又は7を超えると得られる塗膜の被塗物に対する密着性が低下し、密着しない場合もある。

フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレンをはじめ、ポリクロロトリフルオロエチレン、三フッ化エチレン、フッ化ビニリデン等が使用される。このフッ素樹脂の配合割合は、前記ポリウ



てフッ素樹脂2～100重量部、シリコンオイル5～200重量部、低分子量ジオール又はポリエーテルシリコンをヒドロキシル基：イソシアネート基が0.7～1.3：1の範囲内となる量添加し、さらに溶剤を加えて塗布に適した粘度に調整する。この場合、フッ素樹脂の一部を二硫化モリブデン、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエチレン、酸化珪素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー等に置き換えることもできる。

#### 〔作用〕

前記手段を採用したことにより、塗料組成物はシリコンオイルの潤滑性、フッ素樹脂の摩擦係数の小さいこと等の特性により、得られる塗膜表面の耐摩耗性が向上するとともに、所定割合のポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートからなり、低分子量ジオール又はポリエーテルシリコンによって硬化されたイソシアネート基又はヒドロキシル基を有する特定構造のポリウレタンの特性に基づいて、被塗物に対する密着性が向上するものと推定される。

〔実施例1～12及び比較例1～6〕

以下に、本発明を具体化した実施例について比較例と対比して説明する。

まず、被塗物は次のような加硫物である。

即ち、同加硫物はEPDM100重量部（以下単に部という）、カーボンブラック70部、鉱物油35部、酸化亜鉛7部、ステアリン酸2部、加硫促進剤2部、硫黄1.5部からなる組成物を160℃で30分加硫したものである。

また、耐摩耗試験は次の方法で行い、摩耗減量で耐摩耗性を評価した。

即ち、

試験機：テイバー式ロータリーアブレッサー

（株式会社東洋精機製作所製）

試験条件：摩耗輪：H-22、荷重：1kg

摩耗回転速度：60rpm

試料寸法：100mm×100mm

摩耗回数：1000回

次に、下記表-1に示すポリオール（PO）、トリエタノールアミン（TEA）、ポリイソシア

ネート（PI）をトリクロルエチレン中で混合し、窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させポリウレタンを合成した。得られたポリウレタンは固形分83%、トリクロルエチレン17%であった。

表-1

| No | PO<br>(モル)        | TEA<br>(モル) | PI   | OH/NCO<br>(モル比) |
|----|-------------------|-------------|------|-----------------|
| ①  | PPG 3000<br>(1.0) | (0.7)       | MDI  | 1/4             |
| ②  | TG 3000<br>(1.0)  | (2.0)       | NDI  | 1/4             |
| ③  | PPG 1000<br>(1.0) | (0.05)      | XDI  | 1/4             |
| ④  | PPG 2000<br>(1.0) | (1.5)       | IPDI | 1/4             |
| ⑤  | TG 1000<br>(1.0)  | (1.5)       | MDI  | 1/3             |
| ⑥  | TG 2000<br>(1.0)  | (1.5)       | MDI  | 1/5             |
| ⑦  | PPG 3000<br>(1.0) | (2.5)       | TDI  | 1/4             |
| ⑧  | TG 3000<br>(1.0)  | (0.01)      | MDI  | 1/4             |

表-1中の略号は次の意味を表す。

PPG 3000：数平均分子量3000のポリオキシプロピレングリコール

PPG 1000：数平均分子量1000のポリオキシプロピレングリコール

PPG 2000：数平均分子量2000のポリオキシプロピレングリコール

TG 3000：数平均分子量3000のトリエチレングリコール

TG 1000：数平均分子量1000のトリエチレングリコール

TG 2000：数平均分子量2000のトリエチレングリコール

MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

NDI：1,5-ナフタレンジイソシアネート

XDI：キシリレンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート

次に、上記ポリウレタンの固形分100重量部に対して下記表-2に示されるフッ素樹脂及び低

分子量ジオールを所定量配合して塗料組成物を得た。

この塗料組成物を前記被塗物に塗布し、80℃で20分乾燥したものについて、前記耐摩耗試験を行った。その結果を後記表-4に示す。

表-2

| 実施例   | ポリウレタン     | フッ素樹脂 | シリコンオイル        | 低分子量ジオール       |
|-------|------------|-------|----------------|----------------|
| 実施例1  | ①<br>(100) | (20)  | DMSi*<br>(5)   | EG<br>17.4     |
| 実施例2  | ②<br>(100) | (20)  | DMSi*<br>(10)  | 1,4-BD<br>25.2 |
| 実施例3  | ③<br>(100) | (20)  | DMSi※<br>(200) | 1,5-PD<br>33.0 |
| 実施例4  | ④<br>(100) | (5)   | DMSi※<br>(10)  | 1,6-HD<br>16.1 |
| 実施例5  | ⑤<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | EG<br>16.1     |
| 実施例6  | ⑥<br>(100) | (100) | DMSi*<br>(10)  | 1,4-BD<br>25.2 |
| 実施例7  | ①<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | EG<br>17.4     |
| 実施例8  | ②<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | 1,4-BD<br>25.2 |
| 実施例9  | ③<br>(100) | (10)  | DMSi※<br>(10)  | 1,5-PD<br>33.0 |
| 実施例10 | ④<br>(100) | (10)  | DMSi※<br>(10)  | 1,6-HD<br>16.1 |
| 実施例11 | ⑤<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | EG<br>16.1     |
| 実施例12 | ⑥<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | 1,4-BD<br>25.2 |

表-2中の略号は、次の意味を表す。

#: ポリテトラフルオールエチレン

DMSi: ジメチルシリコンオイル

°: 粘度1万センチストークス (cSt)

※: 粘度6万 cSt

\*: 粘度10万 cSt

EG: エチレングリコール

1,4-BD: 1,4-ブタンジオール

1,5-PD: 1,5-ペンタンジオール

1,6-HD: 1,6-ヘキサンジオール

また、比較例として表-3に示すような塗料組成物を調製し、同様にして被塗物に塗布、乾燥した後、耐摩耗試験を行った、その結果を後記表-5に示す。

表-3

| 比較例  | ポリウレタン     | フッ素樹脂 | シリコンオイル       | 低分子量ジオール   |
|------|------------|-------|---------------|------------|
| 比較例1 | ①<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10) | EG<br>18.6 |
| 比較例2 | ②<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10) | EG<br>18.6 |
| 比較例3 | ①<br>(100) | (10)  | DMSi※<br>(1)  | EG<br>26.0 |
| 比較例4 | ①<br>(100) | (1)   | DMSi※<br>(1)  | EG<br>26.0 |
| 比較例5 | ①<br>(100) | (10)  | なし            | なし         |
| 比較例6 | ①<br>(100) | (100) | なし            | なし         |

上記表-3の略号の意味は、前記表-2の略号の意味と同様である。

表 - 4

| 実施例    | 摩耗減量<br>(mg/1000回) |
|--------|--------------------|
| 実施例 1  | 4.0                |
| 実施例 2  | 3.8                |
| 実施例 3  | 3.4                |
| 実施例 4  | 5.2                |
| 実施例 5  | 5.3                |
| 実施例 6  | 4.5                |
| 実施例 7  | 5.5                |
| 実施例 8  | 4.9                |
| 実施例 9  | 5.1                |
| 実施例 10 | 5.2                |
| 実施例 11 | 4.8                |
| 実施例 12 | 4.9                |

表 - 5

| 比較例   | 摩耗減量<br>(mg/1000回) |
|-------|--------------------|
| 比較例 1 | 465.2              |
| 比較例 2 | 581.7              |
| 比較例 3 | 637.6              |
| 比較例 4 | 884.6              |
| 比較例 5 | 2438.6             |
| 比較例 6 | 3951.6             |

前記表 - 4 からわかるように、各実施例の塗料組成物は1000回にわたる摩耗試験によっても摩耗減量は3.4～5.5mgと極めて少量である。

各実施例の塗料組成物が被塗物の材料特性を損なうことなく、このように優れた耐摩耗性を示す理由は、シリコンオイルが有する潤滑性、フッ素樹脂が有する摩擦係数の小さい特性等に基づくものと推定される。

また、各実施例の塗料組成物は、所定量のポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシア

ネートからなり、低分子量ジオールによって硬化されたイソシアネート基又はヒドロキシル基を有するポリウレタンの特性によって被塗物である加硫ゴムに対して優れた密着性を発揮する。

一方、表 - 5 からわかるように、各比較例の塗料組成物は摩耗減量が465.2～3951.6mgと大きく、耐摩耗性に劣る。

〔実施例13～24及び比較例7～12〕

前記実施例1～12と同様のポリウレタンを使用し、同ポリウレタンの固形分100重量部に対して下記表 - 6 に示されるフッ素樹脂及びポリエーテルシリコンを所定量配合して塗料組成物を得た。

この塗料組成物を前記被塗物に塗布し、80℃で20分乾燥したものについて、前記耐摩耗試験を行った。その結果を後記表 - 8 に示す。

表 - 6

| 実施例   | ポリウレタン     | フッ素樹脂 | シリコンオイル        | PESi☆      |
|-------|------------|-------|----------------|------------|
| 実施例13 | ①<br>(100) | (20)  | DMSi*<br>(5)   | (a)<br>0.7 |
| 実施例14 | ②<br>(100) | (20)  | DMSi*<br>(10)  | (b)<br>0.8 |
| 実施例15 | ③<br>(100) | (20)  | DMSi※<br>(200) | (c)<br>0.9 |
| 実施例16 | ④<br>(100) | (5)   | DMSi※<br>(10)  | (d)<br>1.0 |
| 実施例17 | ⑤<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | (e)<br>1.2 |
| 実施例18 | ⑥<br>(100) | (100) | DMSi*<br>(10)  | (f)<br>1.3 |
| 実施例19 | ①<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | (g)<br>0.7 |
| 実施例20 | ②<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | (h)<br>0.8 |
| 実施例21 | ③<br>(100) | (10)  | DMSi※<br>(10)  | (i)<br>0.9 |
| 実施例22 | ④<br>(100) | (10)  | DMSi※<br>(10)  | (a)<br>1.0 |
| 実施例23 | ⑤<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | (b)<br>1.2 |
| 実施例24 | ⑥<br>(100) | (10)  | DMSi*<br>(10)  | (c)<br>1.3 |

表-6中ポリエーテルシリコンの略号は次の意味を表し、その他は前記表-3と同様である。

- (a): 水酸基価56のポリエーテルシリコン  
 (b): " 48 "  
 (c): " 47 "  
 (d): " 59 "  
 (e): " 46 "  
 (f): " 52 "  
 (g): " 51 "  
 (h): " 50 "  
 (i): " 49 "

☆: ポリエーテルシリコンの種類及びポリエーテルシリコン中のヒドロキシル基/ポリウレタン中のイソシアネート基のモル比を表す

また、比較例として表-7に示すような塗料組成物を調製し、上記実施例13~24と同様にして被塗物に塗布、乾燥した後、耐摩耗試験を行った、その結果を後記表-9に示す。

表-7

| 比較例   | ポリウレタン     | フッ素樹脂 | シリコンオイル                   | ポリエーテルシリコン |
|-------|------------|-------|---------------------------|------------|
| 比較例7  | ①<br>(100) | (10)  | DMSi <sup>+</sup><br>(10) | (a)<br>0.6 |
| 比較例8  | ②<br>(100) | (10)  | DMSi <sup>+</sup><br>(10) | (b)<br>1.4 |
| 比較例9  | ①<br>(100) | (10)  | DMSi <sup>+</sup><br>(1)  | (c)<br>0.6 |
| 比較例10 | ①<br>(100) | (1)   | DMSi <sup>+</sup><br>(1)  | (d)<br>1.4 |
| 比較例11 | ①<br>(100) | (10)  | なし                        | なし         |
| 比較例12 | ①<br>(100) | (100) | なし                        | なし         |

上記表-7の略号の意味は、前記表-6の略号の意味と同様である。

表-8

| 実施例   | 摩耗減量<br>(mg/1000回) |
|-------|--------------------|
| 実施例13 | 5.0                |
| 実施例14 | 5.9                |
| 実施例15 | 3.6                |
| 実施例16 | 6.2                |
| 実施例17 | 6.5                |
| 実施例18 | 6.2                |
| 実施例19 | 6.4                |
| 実施例20 | 6.0                |
| 実施例21 | 5.8                |
| 実施例22 | 5.9                |
| 実施例23 | 6.1                |
| 実施例24 | 6.3                |

表-9

| 比較例   | 摩耗減量<br>(mg/1000回) |
|-------|--------------------|
| 比較例7  | 1265.3             |
| 比較例8  | 976.9              |
| 比較例9  | 1192.5             |
| 比較例10 | 998.0              |
| 比較例11 | 2438.6             |
| 比較例12 | 3951.6             |

前記表-8からわかるように、各実施例の塗料組成物は1000回にわたる摩耗試験によっても摩耗減量は3.6~6.5mgと極めて少量である。

実施例13~24の塗料組成物が被塗物の材料特性を損なうことなく、このように優れた耐摩耗性を示す理由は、前記実施例1~12と同様と推定される。

また、各実施例の塗料組成物は、被塗物である加硫ゴムに対して優れた密着性を発揮する。

一方、表-9からわかるように、各比較例の塗

料組成物は摩耗減量が976.9～3951.6mgと大きく、耐摩耗性に劣る。

上記のように、本発明の塗料組成物は優れた耐摩耗性及び密着性を兼ね備えているので、自動車のウェザーストリップ、ガラスラン、粘接着テープ等に好適に利用される。

〔発明の効果〕

本発明の塗料組成物は、得られる塗膜表面の耐摩耗性が非常に良好で、しかも塗膜と被塗物との密着性が優れているという効果を奏する。

特許出願人 豊田合成株式会社

代理人 弁理士 恩田 博宣



[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#)      [Print](#)

L4: Entry 9 of 10

File: DWPI

Jun 19, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-229180

DERWENT-WEEK: 199030

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paint compsn. for coating rubber prods. - comprise polyurethane, fluorine resin, silicone oil and mol.wt. diol or polyether silicone

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYODA GOSEI KK

TOZA

PRIORITY-DATA: 1988JP-0314748 (December 12, 1988)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO   | PUB-DATE      | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|--|---------------|----------|-------|----------|
| <input type="checkbox"/> <a href="#">JP 02158672 A</a> | June 19, 1990 |          | 000   |          |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DATE         | APPL-NO        | DESCRIPTOR |
|--------------|-------------------|----------------|------------|
| JP 02158672A | December 12, 1988 | 1988JP-0314748 |            |

INT-CL (IPC): C09D 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02158672A

BASIC-ABSTRACT:

Paint compsns. comprise (A), (B), (C), and (D). (A) is 100 pts. wt. Polyurethane comprising polyol, triethanolamine and polyisocyanate. The mole ratio of polyol : triethanolamine is 1 : 0.05-2.0, the mole ratio of OH : -NCO is 1 : 1.5-7. (B) is 2-100 pts.wt. (against 100 pts.wt. polyurethane) F resin. (C) is 5-200 pts.wt. Silicone oil. (D) is low mol. wt. diol or polyether silicone. Its blending amt. gives a mole ratio of (-OH) in C : (-NCO) in A of 0.7-1.3 : 1.

The polyol is pref. polyoxypropylene glycol, etc. The polyisocyanate is 2,4-trilenediisocyanate (TDI), etc. (B) is polytetrafluoroethylene, etc. (C) is dimethylsilicone oil, etc. The low mol. wt. diol is ethylene glycol or propylene glycol, etc. The polyether silicone is e.g. of formula (I).

USE/ADVANTAGE - Used for coating rubber prods., synthetic resin prods., etc. The surface of the coated membrane has good abrasion resistance. The adherence property of the coated membrane and the coated matter is good.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PAINT COMPOSITION COATING RUBBER PRODUCT COMPRISE POLYURETHANE  
FLUORINE RESIN SILICONE OIL MOLECULAR WEIGHT DIOL POLYETHER SILICONE

DERWENT-CLASS: A25 A26 A82 G02

CPI-CODES: A04-E10; A05-G01E1; A06-A00E1; A08-M03; A12-B01; G02-A01A; G02-A02B;  
G02-A02D; G02-A02H;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5317U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0005 0009 0013 0202 0205 0210 0218 0222 0231 0947 1279 1294 1297  
1298 1300 1306 1594 1608 1758 1766 2001 2014 2315 2511 2585 2657 3252 2718 2726  
2792 1855

Multipunch Codes: 014 028 032 035 038 04- 040 05- 062 064 087 147 150 157 196 198  
200 209 229 231 24- 240 31- 311 314 333 334 336 38- 40- 443 475 477 54& 575 583 589  
597 598 600 656 688 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-099148

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)